

**Japanese Examined Patent Publication No.S55-42752**

**(JP-B-55-42752)**

Title: TONER FOR DEVELOPING ELACTROSTATIC CHARGE IMAGE

Claims:

1. A toner for developing an electrostatic charge image comprising a metal complex of salicylic acid or alkyl salicylic acid.
2. The toner according to claim 1, in which the alkyl salicylic acid has an alkyl group having 5 or less carbon atoms.
3. The toner according to claim 1, in which a metal complex of salicylic acid or alkyl salicylic acid is contained in an amount of 0.1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of the resin.
4. The toner according to claim 1, in which the metal complex is a chromium complex.

## ⑫特許公報(B2) 昭55-42752

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和55年(1980)11月1日

G 03 G 9/08

6715-2H

発明の数 1

(全7頁)

1

2

## ⑯静電荷像現像用トナー

⑰特 願 昭52-42321

⑱出 願 昭52(1977)4月13日

公 開 昭53-127726

⑲昭53(1978)11月8日

⑳発 明 者 木内正志

取手市寺田4501-9

㉑発 明 者 榎 勇

保谷市泉町3-2-1

㉒出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3-30-2

㉓代 理 人 弁理士 丸島儀一

## ㉔特許請求の範囲

1 サリチル酸またはアルキルサルチル酸の金属錯体を含有することを特徴とする静電荷像を現像するためのトナー。

2 アルキルサルチル酸が炭素数5以下のアルキル基を有している特許請求の範囲第1項記載のトナー。

3 樹脂100重量部に対してサリチル酸またはアルキルサルチル酸の金属錯体を0.1~1.0重量部含む特許請求の範囲第1項記載のトナー。

4 金属錯体がクロム錯体である特許請求の範囲第1項記載のトナー。

## 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真、静電記録などの静電潜像を現像するためのトナーに関する。

静電潜像を現像する方法には、大別すると、微細トナーを電気絶縁性液体に分散させた液体现像剤を用いる方式と、天然又は合成樹脂に着色剤を分散させた単独或いは固体キャリアーと混合して用いる乾式現像方式がある。

従来、静電潜像をトナーを用いて可視化する方法としては、例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同

2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び、同2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法等が知られている。これらの現像法に用いられる現像粉としては、結着剤中に染料、顔料を分散させた微粉末、更には特公昭38-11,096号公報、同40-10866号公報、同44-6398号公報等に記載されている如く第3物質を添加した現像粉も知られている。

ところで上記の如き従来の現像粉においては、10 それに用いる結着樹脂単独では好ましい帯電性を得ることができなかつたので、結着樹脂に所望の帯電性を附与する染料、顔料、更にはトリボ制御剤なるものを添加することが行なわれている。今日、当該技術分野で実用されているものとしては、

15 トナーに正荷電を付与する場合にはニグロシン系の染料が、負荷電を付与する場合は、特公昭45-26478号公報等に示されている如き含金属染料がある。これらの染料は、トナー粒子へ荷電を付与する性能の点では、従来提案された荷電制御性物質の中でも特に秀れた特性をもつものであると判断できるが、その本質的欠陥の一つは、有色物質であることにある。即ち、カラー電子写真法に用いるトナーは、イエロー、マゼンタ、シアンの如く、ごく限られた特定の色相を有するものでなければならぬが、これらのカラートナー粒子に所望の電荷を付与する方法として、上記の如き、青紫色のニグロシン系、又は、含金属染料を用いることができないのは当然である。そこで無色又は実質的に無色と見做し得る程度に淡色の荷電制御性物質が是非とも必要になる。

更に、結着樹脂に荷電制御性の染料を含有させてなるトナーは、初期には良好な現像特性を示しても、寿命が短いのがふつうである。

その原因は、染料は多くの場合結着樹脂との35 相溶性又は濡れ性が良くないことにある。即ち、トナーを製造するのに最も良く用いられている方法として結着樹脂と着色材料、荷電制御用染料

3

等を熔融混練し、これを1〜50 $\mu$ 程度に微粉碎する過程において、成分が不均一な粒子ができるのみならず、染料や顔料のみからなる微粒子ができる。この荷電制御性微粒子の存在が実は、現像剤の寿命に決定的な悪影響を与える。

荷電制御性微粒子は、現像剤を複写機等に適用して使用する過程においても発生する。現像過程で現像剤は絶えず攪拌され、又、感光体の如き静電潜像保持面との間で摺擦されるので、結着樹脂に濡らされ難いトナー表面に露出した荷電制御性微粒子は、トナーから脱落する。これらの荷電制御性微粒子は、本来鉄粉の如きキャリアとのまさつ電気が、強く発生し易い物質であるので、電気的に極めて強固に付着する。のみならず、染料は鉄粉等のキャリアに強く吸着する傾向を有するものである。その結果として、キャリアとトナー間のまさつ電荷の値が低下したり、極性が不安定になつたり、鉄粉等のキャリアの電気抵抗が増大して、画像の濃度が減少し、かぶりが発生し、エツヂ効果がでる。従つて、このような欠点を改良することが、当該技術分野で、強く要望されており、今までにも、いくつもの改良技術が提案されてはいるが、いまだ、実用上全く満足できるものはない。

本発明の目的はかかる欠陥を克服したトナーの荷電制御の新しい技術を提供することにある。

更に又、長寿命の荷電性の安定したトナーを提供することにある。

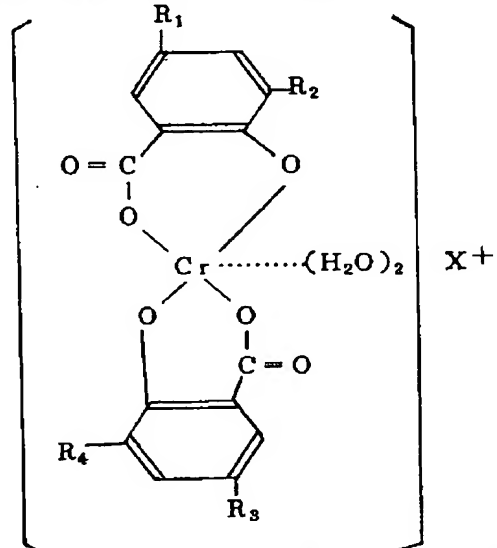
本発明の特徴は、トナーを負に荷電せしめる荷電制御性物質として、アルキルサリチル酸又は、サリチル酸の金属キレートを含む静電荷像現像用トナーにある。

本発明者らは、実質的に無色と見做し得る物質で、トナーに負荷電を与えることができる化合物について鋭意研究した結果、サリチル酸又はアルキルサリチル酸の金属錯体が特に秀れていることを発見した。この化合物は、公知の方法によつて合成することができる。その概略をクロム錯体を例にとつて説明する。

サリチル酸又はアルキルサリチル酸をメタノール又はエタノールあるいはエーテル、ケトンの如き溶剤に溶解し、これに硫酸第2クロムの水溶液を加える。サリチル酸とクロムの割合は、モル比で2:1になるように混合する。次いで、アルカ

4

リ水溶液を加えてpHを調節し、約3時間リフラックスし、生じた沈澱物を濾過して補集する。この沈澱物の一般式は次のように推定されている。



ここで $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ は水素又はアルキル基  
 $X^+$ ; 対イオン

沈澱物の後処理の条件によつて対イオンは変更することができる。例えば、沈澱物を希硫酸で液のpHが6〜7位になるまで洗浄すれば、対イオンは水素イオンであり、希硫酸の代りにか性ソーダ水溶液で、pH 9〜10程度にすれば、ナトリウムイオンとなり、更に、各種アミンの塩酸塩で処理するならば、ナトリウムイオンを各種のアンモニウムイオンに置き代えることができることが知られている。

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ のアルキル基としては炭素数5以下のものが導入しやすく、ターシャリーブチル基ターシャリーアミル基あるいはもつと炭素数の少いアルキル基が適用される。アルキル基の導入によつて各種の結着樹脂への相溶性を改善できる。

また上記のクロム錯体に変えて、Ni, Co, Cuの金属錯体も同様に作成することができ、これらも同様な荷電制御性能を持つが、クロム錯体に比してやや着色していた。

本発明のトナーは上記化合物の他に結着物質及び着色物質を必須成分として含有するが、本発明に使用する結着物質としては例えば、ポリスチレン、ポリP-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、ス

5

チレンーP-クロルスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンー $\alpha$ -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、などのスチレン系共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して用いられる。又、カラー電子写真用トナーの着色剤として用い得るものは、イエローは、ベンジジンイエロー（例えばC.I.ピグメントイエロー12）モノアゾ染料（例えばC.I.ソルベントイエロー16）ニトロフェニルアミンスルホンアミド（C.I.デイスパーズイエロー33）などであり、マゼンタはキナクリドン（例えばC.I.ピグメントレッド122）、アントラキノン染料、ジアゾ染料（C.I.ソルベントレッド19）などがある。

又、シアン用としては、銅フタロシアニン（C.I.ピグメントブルー15）、インダンスレンブル一等が用いることができる。なお、当然のことであるが、カラー電子写真法に本発明になるトナーを適用することを意図しない場合には他の公知の多数の染、顔料を用いることができるのは当然である。上記の着色剤のなかでも、特に秀れているものは、色相の点からイエローはベンジジンイエロー、マゼンタはキナクリドン、シアンは銅フタロシアニンである。従来これらの着色剤を用いて負荷電性トナーを作る場合は、結着樹脂としては、

6

ビスフェノールAとフマル酸の不飽和ポリエステル樹脂が最も負荷電性が得やすく、他の結着樹脂では電荷はほぼ0であるかまたは安定した電荷が得られない。上記のポリエステル樹脂を用いた場合も耐久性はいちぢるしく悪く、複写を繰り返して行なつた場合、数百枚ないし1000枚程度で画像濃度が非常に変化したり、かぶりが増大したり、画像が乱れたりする。

本発明者らは、各種のトナーの耐久性を評価するために現像剤が、現像過程でうける攪拌操作による衝撃をモデル化することにより、耐久性のよい長寿命の現像剤を極めて容易に選定することができるようになった。その具体的実施形態は次のとおりである。

内容積2ℓ程度のボールミルポットに現像剤を入れ、毎分50回転程度のスピードでポットを回転させる。時間を追つて、トリボ電荷量、V-D特性を測定し、現像剤の耐久性を試験する。トリボ電荷量並びにV-D特性が安定していれば、試験した現像剤は機械的攪拌に対して抵抗性のある秀れた現像剤とみることができる。

かゝる方法によつて、前記したサリチル酸のクロム化合物をトナー成分中に含有させることにより、多数の結着剤を用いて耐久性の秀れたトナーを作り得ることを見出した。

特に効果のあるのは、結着樹脂として、スチレン及び各種のスチレン共重合体、エポキシ樹脂を用いたものであつた。

更に本発明のトナーは実際のカラー複写機による連続複写においても秀れた耐久性を有することが確認され、また静電捺染法などのトナーとしても適していた。トナー成分中に添加される上記の金属錯体の量は、結着樹脂100重量部に対し、一般には0.1～10重量部で用いるが、特に好ましくは、0.5～4重量部である。

本発明のトナーはキャリアーと混合されて現像剤を形成するがキャリアーとしては公知のものがすべて使用可能であり、例えば、鉄粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面を樹脂で処理したものなどがある。

以下実施例で、本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

次の方法によつてサリチル酸のクロムキレートを作成した。

7

8

3・5・ジターシャリブチルサリチル酸250g  
を2,250gのメタノールに溶解し、これにCr<sub>2</sub>  
(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の40%水溶液を225g加える。それ  
に、25%か性ソーダ水溶液を加えてpHを4~5  
に調整する。このときに要するか性ソーダ水溶液  
は、約24gであつた。この液を約70℃で3時  
間リフラックスする。この間に、ごくうすい緑色  
の沈澱が生成する。この沈澱物を含む液を約50  
℃に保温しながら濾過し、沈澱物を補集する。次  
いで得られたケーキを1%希硫酸で洗浄し、更ら  
にpHが6~7になるまで水洗する。これを乾燥し  
て目的の反応生成物を得た。反応の収率は、75  
%であつた。このようにして3・5・ジターシャリ  
ブチルサリチル酸のクロム錯化合物(以下Cr-  
2と略称す)を得た。

次のようにしてトナーを製造した。

エポキシ樹脂(シエル化学製、 商品名、エピコート1004)	100重量部
銅フタロシアニン(C.I. ピグメントブルー15)	4重量部*20

\* Cr-2 1重量部  
をボールミルで24時間均一に予備混合し、次い  
で加熱ロールネルで、混練した。これをハンマー  
ミルで粗粉碎し、ついでジェットミルを用いて微  
粉碎し1~40μの粉体トナーを得た。このトナ  
ー10重量部と、鉄粉(日本鉄粉製、商品名、  
EFV250~400)90重量部を混合して現  
像剤を作成した。この現像剤を市販の乾式電子複  
写機:キヤノン製、商品名、NP-1100)を用  
いて繰返し複写を行うことによつてテストした  
結果良好な画像が得られ1万枚まで画像の濃度  
の変化は認められなかつた。

参考例1として、本実施例のCr-2を含ま  
ないトナーを用いて現像剤を作り同様のテストを試  
みた。参考例の現像剤はかぶりの多い、全く貧弱  
な画像を与えたに過ぎなかつた。この差異を、さ  
らに明瞭にするために、前述した耐久性のモデル  
実験を行い、トリボ電荷の経時変化を測定した。  
(トリボ電荷量の測定法はブローオフ法によつた。)

表 1

実施例1と参考例1のトナーのトリボ電荷量  
(μc/g)の経時変化の比較

ボールミル回転時間	初 期	1時間後	3時間後	5時間後	24時間後
実 施 例 1	-5.4	-4.8	-5.0	-5.1	-5.5
参 考 例 1	+4.1	+3.5	+2.4	+1.7	+0.5

上の結果から明らかにCr-2がトナーに負荷 30% 以下に実施例1と同様にして作製した種々のト  
電を付与し、しかも、その負荷電は機械的攪拌に トナーの処方と、トリボの安定性を参考例2ととも  
たいし良好な安定性を有していることが判る。 に表に示す

実施例 2~5

※

表 2

トリボ経時変化の比較

実 施 例	処 方(重量部)	トリボ電荷量(μc/g)				
		初 期	1時間	3時間	5時間	24時間
2	ポリエステル; 100 2・9・ジメチル キナクリドン; 4 Cr -2 ; 2	-6.6	-6.9	-6.1	-5.9	-6.3

9

10

実施例	処 方 (重量部)	トリボ電荷量 ( $\mu\text{c/g}$ )				
		初 期	1 時間	3 時間	5 時間	24 時間
(参考例2)	ポリエステル; 100 2・9・ジメチル キナクリドン; 4	-7.5	-4.1	-3.9	-3.4	-1.9
3	ポリエステル; 100 2・9・ジメチル キナクリドン; 4 Cr-2 ; 1	-7.0	-6.8	-6.9	-6.0	-6.4
4	ポリエステル; 100 2・9・ジメチル キナクリドン; 4 Cr-2 ; 0.5	-7.2	-7.0	-5.1	-4.4	-4.5
5	ポリエステル; 100 2・9・ジメチル キナクリドン; 4 Cr-2 ; 0.2	-7.5	-6.1	-4.6	-4.0	-3.2

注) 実施例2～5のポリエステルはビスフェノールAと、フマル酸のエステル重合物である。

以上の結果からCr-2がトナーの負荷電性を、25安定化させることが判る。

#### 実施例 6

実施例1に於ける、サリチル酸のクロム化合物の製造例に於いて、3・5ジターシャリブチルサリチル酸の代りに、モノ、ターシャリブチルサリチル酸を用いて、同様な方法によつてクロム化合物を作製した。これを Cr-1と略称する。

実施例1と同様にして次の処方のトナーを作製した。

スチレン-ブタジエン共重合体 (スチレン;ブタジエン=85:15)	50部
塩素化パラフィン(塩化度70%)	50部
カーボンブラック(キツボツト社製 リーガル400R)	6部
CR-1	4部

#### 参考例

3として、CR-1を含まない点のみが異なる処方のトナーを作製した。

実施例1と同じように、トナー12重量部、鉄粉88重量部とを混合し、現像剤とした。

市販の電子複写機(商品名、NP-5000キヤノン製品)にて本実施例の現像剤の複写テストをしたところ非常に良好な画像を得たので繰り返し複写テストを実施した。その結果は、5万枚まで画像濃度は1.3～1.5の間を保持され、かぶりも全く認められなかった。この間NP感光体の暗部電位は+450V～480Vに保たれた。

参考例3のトナーについても同様なテストを試みたが、初期より実用に耐え得る画像は出なかった。この差異をさらに明瞭にするために前述した耐久性のモデル実験を行い、トリボ電荷の経時変化を比較した。その結果、表3に示す様に参考例に比較して、トリボ電荷は安定していた。

11

12

表 3

トリボ電荷量経時変化の比較

ボールミル 時間	初 期	1 時間	3 時間	5 時間	24 時間
実 施 例 6	-8.2	-7.9	-7.5	-6.8	-7.1
参 考 例 3	-0.7	-2.2	-4.0	-3.5	-1.8

また、実施例6のトナーのスチレン-ブタジエ \*充分使用できた。  
 ン共重合体を他のスチレン系共重合体に代えてテ 10 実施例 7~9  
 ストしたところ、実施例6と同様な効果が得られ 次各処方方のトナーを実施例6 Cr-1を用いて、  
 た。さらに実施例6のトナーの塩素化パラフィン 実施例1と同様に作製し、トリボの経時変化を測  
 に代えてフェノール樹脂を用いたときも、実施例 定した。その結果を表4に示すが、本発明に係る  
 6と同様な効果が得られた。また、錯体中の金属 トリボ電荷は安定していた。  
 をCo, Niに代えてもブラックトナーの場合には\*15

表 4

実 施 例 No	処 方 (重量部)	トリボ経時変化 (ボールミル時間) ( $\mu\text{C/g}$ )				
		初 期	1 時間	3 時間	5 時間	24 時間
7	スチレンオリゴマー: 100 2・9・ジメチル キナクリドン 5 Cr-1 6	-6.1	-6.3	-5.8	-5.8	-6.0
(参考例4)	スチレンオリゴマー: 100 2・9・ジメチル キナクリドン 5	+2.0	+2.9	+4.5	+6.7	+7.7
8	スチレンオリゴマー: 100 銅フタロシアニン 4.5 (CIピグメントブルー15) 3 Cr-1	-5.2	-5.0	-5.5	-4.8	-4.6
(参考例5)	スチレンオリゴマー: 100 銅フタロシアニン 4.5 (CIピグメントブルー15)	+3.1	+3.5	+3.9	+4.5	+5.0
9	スチレンオリゴマー: 100 ベンジジンイエロー 4 (CIピグメントイエロー12) Cr-1 2	-7.3	-7.9	-8.2	-7.7	-7.6

13

14

実施例 No	処 方 (重量部)	トリボ経時変化 (ボールミル時間) ( $\mu\text{c/g}$ )				
		初 期	1 時間	3 時間	5 時間	24 時間
(参考例6)	スチレンオリゴマー: 100 ベンジンイエロー 4	-7.4	-3.2	-3.9	-3.3	-2.5

実施例 10

クロム錯体を作製して実施例1~9と同様な処方

前述のCr-1、Cr-2のプチルサリチル酸に のトナーを製造し、トリボ電荷量の経時変化を測  
代えてサリチル酸及びエチルサリチル酸を用いた10定したが、ほぼ同様な効果が得られた。